

配合고무의 Bloom 현상과 汚染性

金 錫 培※

머 리 말

實驗室에서 일어나는 實驗의 結果가 모두 化學量論的인 理論의 結果와 正確히 一致하지 않는다는 것은 우리 모두가 經驗하는 바이다. 이것은 勿論 理論에 符合되는 諸般條件을 絕對으로 確立하지 못하였기 때문인 것이다. 大體的인 化學製品的 結果가 또한 그렇듯이 고무配合 역시 例外는 될 수가 없다. 오히려 配合量論的인 面이 훨씬 缺如되어 있는 部門이라고 말할 수가 있다. 配合設計의 理論만 하더라도 絕對的인 基準이 設定되어 있는 것이 아니다. polymer의 多樣性과 充填劑와의 架橋理論이 復雜하고 加黃狀態가 銳敏하여서 만도 아닐 것이다. 如何間에 現在 나와있는 카다로그의 配合 formulation이 몇번 以上の 配合試驗에 依하였다고 하면 이는 多分히 臨床學的인 面에 近似하다고 할 수 있으며 이와 같은 選定된 配合比에 따라 고무配合을 할 때에는 또 다른 豫測할 수 없는 變形因子가 나타나 配合技術의 叡智를 느끼게 한다. 여기에 現場技術者들이 느끼고 體驗한 配合고무와 連結되는 bloom과 汚染性的의 여러 境遇에 對하여 記述하고자 한다.

1. 透明한 고무配合물의 bloom

透明한 고무製品은 一般의 고무製品보다 bloom 現象이 쉽게 일어나며 어느 정도의 적은 bloom도 쉽게 肉眼으로 判別할 수 있으며 이러한 性質은 오히려 透明고무의 缺點이 될 수도 있다. 이와 같은 容易한 bloom 現象은 配合劑에도 그 原因이 있지만 配合고무의 고무含有量에도 달려 있는 것이다. 다시 말하면 고무의 含有量이 增加하므로 黃의 溶解量이 커지게 되고 黃의 濃度가 增加하게 되므로 黃에 依한 bloom이 쉽게 일어

난다는 것이다.

透明配合劑로서 鹽基性的인 炭酸마그네슘과 白카아본을 多用하고 있으며 이들은 性質狀 弱酸性을 많이 띠우고 있으며 白카아본같은 것은 더욱 강한 酸性을 나타내고 있다. 이와 같은 酸性質을 갖고 있는 配合藥品은 配合고무로 하여금 쉽게 bloom을 發生하게 한다. 透明고무의 bloom을 防止하기 위하여서는 黃의 配合量을 極히 줄이고 鹽基性이 있는 ethylene glycol이나 tri-ethanol amine과 같은 活性劑를 適量 使用하는 方法이 있다.

2. 日光과 室內에서의 汚染性的의 差

日光暴露와 室內暴露와의 意味를 正確하게 解析하기는 困難하겠으나 우리를 通한 日光의 暴露試驗과 試驗機에 依한 暴露試驗을 考察하여 본 結果에 依하면 兩者 사이에 뚜렷한 相關性이 있는 差이는 없는 것 같다. 實際로 天然暴露와 試驗機에 依한 暴露에서는 色調的인 性質이 대부분 變하지만 配合고무의 表面이 어떻게 코오팅 되어 있는가에 따라 變色의 傾向이 다르게 나타난다. 試驗機에 依한 暴露에서는 異種의 汚染性物質에 基因하여 色調의 差가 微細하게 보이나 天然暴露에서는 그러한 現象이 없으며 그러한 點에서는 兩者 사이에 多少의 差가 있는 것으로 생각한다.

3. 再生고무의 汚染性

타이어 트레드고무를 再生한 再生고무를 原料고무로 하여 製造된 配合고무가 汚染性을 內包함으로 接觸하고 있는 다른 物件에 移行(migration)됨으로서 汚染을 傳達하는 境遇가 許多하며 이는 事實上 困難한 問題點의 하나이다.

타이어 트레드제생고무에는 再生化劑 外에 本來의 트레드配合고무中에 含有되어 있는 process oil이나 carbon black 其他 汚染性的인 amine系 老化防止劑가 들어 있다. 대개는 bleed 되어 그 中에 介在하고 있다가

※ 國立工業研究所 고무研究室

다른 物體와 接觸되는 境遇에 bleed 되거나 또는 浸出된 物質이 옮겨져 이른바 눈물 자욱과 같은 現象이 일어나 汚染을 일으키게 된다. 實際로 자주 일어나는 困難한 問題의 하나로서 色物이 直接 다른 고무와 接觸하고 있을 때 흔히 생긴다. 이와 같은 現象을 防止하기 위하여는 汚染의 흐름을 일으키는 配合劑로 軟化劑나 可塑劑 등의 使用을 禁하므로써 解決할 수 있겠으나 再生고무의 境遇에는 이들을 이미 保有하고 있으므로 汚染性 配合劑를 拔取한다는 것은 어려운 일이며 따라서 確實한 解決策은 難望하다고 보겠으나 再生고무를 製造하는 工程에서 考慮를 해야 할 것으로 생각된다. 즉 再生고무는 嚴正한 處理工程을 通하여서만 製造되어야 할 것이며 異物質의 除去나 投入藥品에 慎重한 考慮가 있어야 할 것이다. 예를 들면 formalin 과 paraformaldehyde 를 再生工程에 添加하므로써 汚染性 老化防止劑를 固着化 시킬 수가 있다. 그런데 이 때에는 完成된 再生고무가 時間이 지날 수록 mooney 粘度가 높아지는 缺點이 있으므로 이의 防止를 研究할 必要性이 있다. 때로는 강한 酸化劑를 使用하여 老化防止劑 自體를 破壞할 수도 있으며 適當한 溶劑를 使用하여 抽出할 수도 있겠으나 이는 cost 의 問題가 따르게 되므로 根本的인 解決은 困難한 것 같다.

4. 析出과 bloom

最初의 析出과 bloom 은 狀態의 別로 볼 때 다르다고 하겠으나 過程上으로 볼 때는 根本的으로 다른 것이 아니다. 析出이라고 하는 것은 物質이 表面에 나오는 것이며 bloom 이라고 하는 것은 析出된 物質이 時間이 經過함에 따라 結晶이 成長된 것을 뜻한다. 配合고무 自體가 冷却될수록 内部에 析出된 物質은 表面으로 bloom 이 形成되어 나오며 内部에서 bloom 이 形成된다는 말은 原則的인 말은 아니다.

無機充填劑의 bloom 에 對하여는 純粹한 無機充填劑로서는 고무에 對하여 溶解性이 없다. 따라서 bloom 도 없겠으나 最近에는 無機充填劑의 表面을 有機物質로 表面處理를 하는 補強劑가 많은데 이러한 境遇에는 無機充填劑의 表面에 coating 된 有機物質은 當然히 bloom 되어진다.

5. Bloom 의 氣溫과 濕度 依存性

Bloom 은 濕도에 對해서는 一般的으로 影響을 받지 않는다. 濕도와 水分은 極성이 매우 강한 物質로서 고무表面이 極性화된면 非極性 物質이 吸引될 수 없지만 濕도가 상당히 오랫동안 繼續해서 고무에 接觸하는 境遇에는 空氣中の 酸素나 ozone 등이 濕氣中에 吸收溶解되어 影響을 받게 된다. 그 結果 고무의 表面이老

化되어 crack 을 形成하게 되고 frosting 을 일으키게 된다. 이와 같은 frosting 現象은 濕度の 影響이 매우 甚할 때 생기며 잠마 때에 특히 많이 나타난다. 그런데 frosting 에 關하여는 絕對的으로 濕度の 影響이 크나 黃과 paraffin 의 bloom 은 濕도와는 전혀 無關하다. bloom 의 成向은 配合고무中에 存在하고 있는 物質의 溶解度의 溫度變化에 基因하며 그림 1에 나타난 바와 같이 溶解度의 溫度勾配가 急激하고 融點이 낮은 쪽일 수록 氣溫에 依한 溶解度가 대단히 敏感하고 bloom 性이 顯著하게 나타난다.

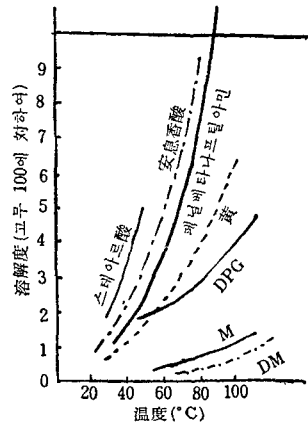


그림 1. 各種 配合藥品의 고무溶解 및 溫度 曲線.

6. 可塑劑 및 軟化劑가 스테아르산에 미치는 影響

어떤 種類의 可塑劑나 軟化劑를 幕論하고 대체적으로 可塑劑는 極性を 가지고 있으며 스테아르산은 카르본산基가 있어서 極性物質이기 때문에 可塑劑와 充分히 混合된다. 即 可塑劑와 軟化劑 등이 充分히 들어 있는 고무배합에 스테아르산을 加하면 전부 溶解되어 도리어 고무의 表面에 나타나지 않게 된다.

다시 말하면 bloom 이 쉽게 일어나지 않으며 可塑劑나 軟化劑가 많은 配合은 스테아르산의 bloom 을 抑制하는 效果가 있다.

7. EPDM 과 bloom

IIR 나 EPDM 과 같은 飽和性的 polymer 는 不飽和性的 polymer 에 比較하여 같은 퍼센트의 黃이나 paraffin 이 溶解되어 있는 境遇 그 黃이나 paraffin 을 排出한 후 析出되어 bloom 을 일으키는 傾向이 대단히 크다. 即 飽和性的의 고무쪽이 bloom 現象이 甚하다는 것이 定說로 되어 있다. 第3成分으로서는 現在 ethyleneorbonen type 과 di-dichloro pentadiene type 의 EPDM 이 standard 로 되어 있으며 前者의 type 이 加黃이 빠르고 比較的 bloom 도 적은 것으로 생각된다. 그러나

嚴密한 意味로 第3成分의 不飽和性과 ethylene-propylene 과의 사이에 相關性은 아직 밝혀져 있지 않으며 ethylene 과 propylene 의 比率에 依한 影響도 仔細히 밝혀져 있지 않으며 今後 남아 있는 問題點의 하나이다. 現在 EPDM 의 商品化에 妨害가 되는 重要한 缺點으로는 blooming 이며 이를 防止하는 配合研究가 지금으로서는 先決問題라 하겠다. 그런데 黃과 加黃促進劑를 使用하지 않고 peroxide 加黃과 같은 特殊加黃法을 使用하므로써 bloom 을 防止하는 것이 現在의 趨勢로 되어 있다.

8. 微汚染性 老化防止劑의 配合 phr

고무配合比에서 微汚染性 老化防止劑의 使用量을 正確하게 計算하여 算出하기란 困難하며 어떤 老化防止劑가 얼마 程度의 phr 까지는 대체로 좋다는 뜻으로 밖에는 말할 수가 없다. 即 blooming 이 생기지 않는다는 意味로서의 phr 限界를 解析할 수 밖에 없다. bloom 生成의 原因의 하나로 場所依存性이나 日氣變化에 따른 日氣依存性을 들 수 있으며 이들은 모두 物理的 作用에 依한 것이므로 定量的인 意味로서는 配合 phr 를 決定하기가 어렵다.

어떤 사람들은 汚染이라는 것을 고무의 表面이 stain 化 하는 것으로 stain 그 自體로 解析하고 있으며 두 물체가 接觸하고 있을 때는 breed 에 依하여 stain 이 된다고 하며 breed 는 shed 의 現象이라고 말하고 있다. 고무부품에 接觸하고 있는 깨끗한 plastic 이나 金屬이 bloom 에 依하여 腐蝕될 수 있으며 銀面에 test piece 를 만들어 이들을 調査하여 본 結果 合成고무에 有機促進劑나 老化防止劑 및 sulphur 등이 存在할 때에는 例外없이 모두 金屬面을 더럽게 하였다. 加黃 control 이 어렵기는 하지만 peroxide 加黃劑로서 이와 같은 現象을 除去할 수가 있다.

9. 고무에 걸린 壓力과 migration 의 差

動的 stress 를 加하므로써 더욱 甚하게 汚染되어 진다고는 할 수 없으며 고무의 上下 方向에 對한 migration 의 差는 없다고는 할 수 없지만 橫의 方向에 對한 汚染은 縱의 方向에 比하여 다소 커지는 것 같이 생각된다.

10. 汚染性配合에서 充填劑와 Polymer 의 效果

汚染을 防止하기 위하여 平板狀結晶의 充填劑를 使用하면 效果를 볼 수가 있다. 그와 같은 充填劑로는 aluminium 粉末이나 mica, clay 등이 있으며 最近에는 “미스트롱 페과”라는 것도 이것의 一種으로 생각된다. tarc 같은 充填劑로는 擴散이 대단히 減少되며 平板狀

이 아닌 充填劑보다 減少된다고 한다. polymer 에 對하여는 galss 轉位點이 높은 것이거나 極성이 큰 것을 使用하면 擴散이 極히 減少된다. 活性炭과 老化防止劑를 混合하여 配合하므로써 活性炭含有層을 만들어 bloom 이나 汚染에 對하여 어느 程度 brake 를 걸 수 있었다. 時日이 지나면 效力이 減少되지만 吸着性을 念頭에 두고 channel black 을 使用해 본 結果 bloom 을 遲延시키는데 效果를 보았다. 또 吸着性을 가진 硅藻土를 再生고무에 配合하므로써 再生고무의 變色度를 어느 程度 防止할 수 있었다.

11. 未加黃고무의 放置日數와 加黃고무와의 關係

天然고무에 carbon black 을 加한 黃配合의 tyre 生地를 60日 程度까지 放置하여 두었다가 加黃後의 고무의 物性を 觀察하여 본 結果 表面의 carbon structure 에 對한 變化는 알 수 없으나 mooney 粘度에서는 變化가 있었다. 天然고무는 3~4 정도 오르고 SBR 은 그 反對로 조금 내리는 傾向을 보였으며 加黃고무의 物性は 전혀 그 差가 없었다.

12. 有效加黃과 bloom

EV 方式에서 少量의 黃과 diethylene urea 로 加黃時間을 短縮했을 때 過加黃이나 老化試驗 後에는 bloom 이 生成되기 쉽다. EV 方式에서는 黃의 量은 적지만 促進劑 TT 가 4phr 정도로 使用된다. 그러므로 여기서의 bloom 은 黃으로 부터 이루어진 bloom 이 아니고 所謂 促進劑가 TS 로 變하므로 bloom 되었을 것으로 생각된다. 더욱 過加黃이 되면 PZ 의 모양이 되어 bloom 된다고 한다.

EV 方式에서 thio urea 를 配合劑로서 使用했을 때는 고무의 表面이 매우 거칠거칠하고 斑點 등이 생기며 多量의 加黃促進劑를 使用하므로 促進劑의 bloom 과 또한 同時에 thio urea 에 依한 表面의 粗惡性 때문에 더욱 더 blooming 이 되어지는 것 같다. “天然고무 技術情報”에 記錄되어 있는 配合를 一例로 하면 고무 100에 黃 2.5, 促進劑로 CZ 를 使用한 配合으로는 그다지 bloom 이 없다고 하나 老化性이 不良하여 100°C 에서 7日間 老化한 것은 고무硬度가 몹시 減少하였다고 한다. 最近에 日本產으로 thimol holine disulfide 라는 促進劑가 있으며 이를 使用해 본 結果 bloom 效果가 매우 良好하였다.

13. 酸化티탄의 chalking 과 frosting

chalking 과 frosting 은 相互類似한 것으로 고무製品이 食品이나 醫藥品에 接觸할 때에는 매우 困難하다. 산화티탄을 配合한 配合物에서 純白色을 내 고져 하나

酸化티탄이 光線에 依해서 光化學反應을 일으켜 還元되어 고무의 表面에 微細한 龜裂이 생길 때 遊離되어 白亞의 現象을 일으킨다고 한다. 그 결과 chalking 과 frosting 이 생기며 酸化티탄의 色이 淡青色 또는 淡紅色이 되기도 한다. 이와 같은 現象은 微弱의 青色 또는 赤色現象을 나타내는 것이므로 實側上으로는 白色으로 보일 뿐이다. Bayer 社 같은데서는 酸化티탄의 表面에 silica 같은 것으로 被覆을 시키어 光化學反應을 防止하고 있다. 酸化티탄은 一般的으로 純白色配合이나 鮮명한 色調의 配合에 使用하는 것이므로 當然히 老化防止劑로서는 phenol 系의 無着色性 非汚染性의 것이 使用되어야 한다. 酸化티탄에는 anatase 形과 rutile 形의 2가지가 있으며 고무에는 普通 anatase 형을 쓰고 있다. anatase 형을 phenol 系의 老化防止劑에 加하고 (이때 anatase 를 用器같은 것에서 直接 phenol 系의 老化防止劑에 混合한다) 放置해 두면 대개는 pink 色으로 變한다. 正確한 原因은 알 수 없으나 酸化티탄에 섞여 있는 分析困難한 極微量成分이 原因인 것 같다. rutile 形은 着色과 隱蔽力이 훨씬 良好하며 phenol 系 老化防止劑에 添加하였을 때 anatase 形과 같은 變色이 일어나지 않는다.

14. 고무製品の 表面할로겐 處理로 blooming 防止 및 紫外線防止

고무表面에 할로겐處理를 하는 것은 CR 의 얇은 film 을 입히는 結果가 되어 紫外線 防止의 效果가 確實히 있다. bloom 에 對한 效果는 確實하지 않지만 고무表面이 極性화함에 따라 고무의 黃溶解性이 遮斷되어 一種의 바리어 效果를 얻어 bloom 을 防止할 수 있다고 생각한다. 그런데 할로겐 處理 自體가 問題이고 中和와 洗滌等이 不確實할 境遇에는 表面이 굳어지게 되고 微細한 crack 가 생기어 動的인 條件下에서 ozone 의 劣化에 對한 效果가 不良하게 된다.

15. Dusting powder 와 Zinc stearate

고무의 接着時에는 一般的으로 Zn-stearate 를 쓰는 것이 常識이지만 bloom 을 일으키기가 쉽다. 이에 對處할만한 것으로는 white carbon 이나 $MgCO_3$ 등이 있으며 接着에도 放害가 되지 않고 bloom 의 影響도 적어 適當하다고 할 수 있다. 打粉이 必要 以上으로 많으면 接着不良이 되므로 打粉을 使用하였을 境遇에는 다음 段階로 吸引裝置나 振動機 및 吸塵裝置等을 使用하여 吸引하여 버릴 必要가 있다. 最近 유럽에서는 이 打粉을 使用하지 않고 있으며 使用하는 境遇에는 液狀 打粉으로 하여 特殊한 活性劑를 使用하던가 하고 있다 第一 簡單하고 衛生的인 것으로는 polyethylene 의 얇은

film 을 embossing 하여 凹凸을 많이 만들어 이를 고무-sheet 의 사이에 1枚씩 插入하므로 相互粘着을 防止하고 있다. 使用된 주름진 polyethylene 은 liner 로서 다시 calender 에 걸어 여러번 使用할 수가 있으며 粉塵이 없으므로 打粉보다 衛生的이고 相互粘着을 防止하는데도 效果의이다.

16. Bloom 量의 定量法과 bloom 層의 測定

各種 配合劑의 bloom 量은 普通 acetone 抽出을 行한 후 抽出殘渣量으로 하고 있다. bloom 層은 電熱器로서 表面을 熔融시키어 spot hole 을 만들고 顯微鏡으로 孔의 깊이를 測定하는 것으로 “네스트”氏에 의하여 그 嚆矢가 되었다.

17. Polymer 의 構造에 依한 配合劑의 溶解性과 bloom

Polymer 의 種類 即 고무類에 따라 分子量이나 結晶性 및 分枝의 形態에 依하여 配合劑의 溶解性이 어떻게 變하는가는 重要한 題의 하나이다. polymer 로서 제일 크게 影響을 주는 것은 極性이라고 할 수 있으며 極性的 存在與否와 solubility parameter 의 값을 斜明하여야 할 것이다. 같은 極性이나 雙極子の 값을 갖는 polymer 는 相溶性이 좋다는 理論이 된다. polymer 의 分子量이 크면 클 수록 溶解性은 反對로 적어진다. 結晶性이 크다고 하는 말은 結晶化傾向이 강한 것이라고 말할 수 있으며 그 自體의 結晶으로 因하여 配合劑와 의 溶解를 거부하게 되므로 效果의인 阻礙로서 polymer 内部에서의 防害物을 구축하고 親和性的의 中間媒介物을 投入하여 結晶化를 防止할 必要性이 있다. 따라서 結晶性이 강한 고무는 그만큼 bloom 性이 強하여진다. 分枝가 많은 polymer 일 수록 結晶하기가 어렵게 되므로 配合劑와 의 溶解性은 比較的 增大된다고 할 수 있다.

18. 고무接着部分에서 汚染劑의 移行速度

고무試片의 接着部分에서 汚染劑의 移行速度는 中斷된다. 素練한 天然고무를 벤졸로 溶解하여 接着시킨 結果 接着이 不充分한 곳에서 汚染이 弱간 減少하였으며 一旦 減少된 部分은 trouble 로서 移行速度가 中斷된다고 한다.

19. 薄板加黃物 表面의 白色浮上物

NR 및 SBR 을 使用한 carbon 配合에서 薄板加黃物 表面에 微細한 白色의 浮上物이 發生하는데 이에 對한 鑑識方法은 紫外線을 照射하여 發散하는 螢光을 側定하면 된다. wax 같은 것이라면 紫色의 螢光을 띠운다. 紫外線 鑑識器로 表面의 異物을 定性的인 方法으로 試

驗할 수 있는 방법이 日本 고무協會誌 1930年代의 것에 詳細히 發表되었다. 예를 들어 보면 黃이나 老化防止劑等 表面에 나타날 수 있는 物質에 紫外線照射를 하여 螢光發色을 일으키어 쉽게 鑑定을 하는 방법이 詳術되어 있다. 其他 微量分析에 의한 定量은 現在로서는 確立되어 있지 않으며 단지 定性的인 方法만이 可能할 뿐이다. gasoline 이나 paraffin 의 透明性鑛物油는 紫外線照射로서 紫色을 더우는 白色光을 나타내며 white factice 나 black factice 等에 鑛物油가 들어 있으면 1/10,000 정도의 極少量이라도 微妙한 螢光을 發散하므로 紫外線分析이 可能하다. 薄板加黃物이 빛물에 浸漬되었을 때 白色으로 變形될 때가 있다. 이는 빛물로 因하여 고무의 溫度가 急激히 室溫以下로 내려갈때 黃 및 스테아르산 또는 paraffin 같은 것이 bloom 되어 表面으로 나온 것이라고 생각된다.

20. 고무配合藥品の 溶解度

不溶性黃을 例로 들어보면 二黃化炭素에 溶解하는 境遇에는 고무에도 溶解하지만 二黃化炭素에 溶解하지 않는 不溶性黃은 고무에도 溶解하기가 어렵다. 고무와 같은 高分子物質에 對하여 直接 溶解度를 計測하기란 어려운 일이나 그에 代用되는 非極性溶劑를 使用하여 그에 對한 溶解度를 比較하면 대체적으로 고무에 대한 溶解度를 알 수가 있다.

21. Bloom 의 速度因子

Paraffin, 黃, 促進劑 等の bloom 速度에 關聯되는 因子로서는 첫째로 溫度의 影響을 들 수 있고 그리고 配合고무중에 들어 있는 上記物質들의 濃度를 말할 수 있으며 加黃이나 또는 mastication 에서의 時間 等の 3가지를 대체적으로 bloom 을 左右하는 基本的 因子로서 말할 수가 있다.

22. 顏料의 表面 bloom

各種 polymer 와 顏料의 化學構造上 特히 bloom 이 일어나기 쉬운 점과 注意를 要하는 境遇가 있다.

고무用 顏料로서 無機質의 것은 原則上 bloom 을 일으키지 않지만 無機質을 處理하여 만든 rake 顏料라는 것으로서 所謂 permanent red 나 permanent scaret 라고 하는 것이 있으며 이들은 모두 rake color 이다. 最近에는 그다지 使用하지 않으나 過去에는 相當히 많이 使用한 着色劑였으며 그 當時에는 rake 顏料의 製造方法이 서툴러서 色이 손에 묻어날 정도였고 소위 breed 現象이 흔히 일어나곤 하였다. rake 顏料는 alumina 와 그 외에 無機質擔體에 有機染料를 固着하여 安定化 시킨 것으로 固着安定도가 不充分 하던가 處理後에 洗滌

이 不充分하면 고무의 表面에 bloom 되거나 色의 migration 이 일어나 汚染의 問題가 되었다. 特히 色의 migration 現象은 電氣 press 를 使用하여 180°C 以上의 高溫加黃을 할 때에 흔히 일어남으로 180°C 以下の 溫度로 내리어 安定化시킬 必要가 있다.

Phthalocyanine blue 를 原料로 하여 만든 rake 顏料, 이것을 使用하지 않으면 適當한 色이 나오지 않는 mold 加黃에서는 흔히 金型을 더럽히는 境遇가 있으며 繼續 그대로 使用할 때에는 汚損된 製品이 나오게 된다. 어떠한 境遇에도 金型의 掃除는 徹底하게 할 必要가 있으며 掃除를 怠慢함으로써 不良品을 만들게 된다.

23. 未加黃고무에서 黃의 表面 bloom

未加黃고무의 表面에서 黃이 많은 bloom 을 하는데 이와 같은 表面의 黃은 加黃에 影響이 없는지 또는 고무의 表面은 黃때문에 over cure 되거나 않는지 그 與否에 對하여 궁금히 여기는 사람들이 많다.

黃이 고무의 表面에 噴出하면 그 만큼 고무内部에 黃의 絕對濃度가 줄어드는 結果가 된다. 또한 黃이 고무의 表面에서 遊動하므로 總體적으로 보면 加黃이 느려지게 된다. 고무 表面에 增加된 黃의 濃度로 因한 over cure 에 對하여는 黃이 고무의 組織에 密着되어 있어야만 即 黃과 고무가 아주 가까우게 있을 때에만 加黃이 일어나므로 黃의 表面密度의 增加만으로서는 過加黃이 일어날 수 없다.

24. Oil 의 breed 와 tackifier(特히 petroresin 系)의 bloom 의 區別 判定

Oil 의 bloom 은 대단히 빠르게 進行되지만 tackifier 의 breed 는 상당히 느리게 進行되는 것이 크게 다른 點이라고 할 수 있다. tackifier 는 roll 混練後 2~3日 이 지난 뒤에도 breed 現象이 일어나지 않는다. 接着用 고무로서 NBR 를 使用하여 tackifier 를 配合하였을 때는 tackiness 即時 생기지 않는다는 것은 現場에서 흔히 經驗을 하는 바이다. 混練後 一일은 어느程度 熟成시키어 放置했을 때 内部의 tackifier 가 表面으로 移行됨으로서 tackness 가 생긴다. 이러한 점으로 볼 때 oil 의 breed 가 tackifier 의 breed 보다 時間的 影響을 많이 받는다고 볼 수 있으며 時間的 差異로서 bleed 를 區別할 수 있다.

25. 고무와 黃의 loading phr

NBR 에 黃을 3~6phr 配合한 고무生地와 30~40phr 配合(ebonite 配合)한 고무生地에서 黃의 loading 量이 적은 前者의 境遇가 bloom 이 생기고 後者의 경우는 생기지 않는다. 一般적으로는 sulphur bloom 을 생각할

때 过剩의 sulphur 는 理論上 全部 bloom 될 것이라고 생각되나 實際에 있어서는 그 反對現象이다. 이러한 原因은 고무와 黃과의 平衡關係에서 오는 結果로 黃의 量이 어느 限度 以上이 되면 黃 自體가 結合反應을 일으켜 굳어지게 되고 고무와는 量的으로 平衡을 이루게 되므로 黃이 고무表面으로 噴出할 수가 없다는 것이다. 그런데 고무의 量이 壓倒적으로 많으므로 兩者 사이에 量的平衡이 깨지면 小量인 黃은 分子結合이 늘어지게 되고 結果적으로 bloom 을 일으키게 된다는 것이다. 고무와 黃이 量的으로 平衡을 이루고 있을 때는 두 物質 사이에 壓縮平衡이 이루어져서 sulphur bloom 이 어렵게 된다고 한다. 天然고무에 黃을 多量 配合하면 二重結合이 全部 飽和되어 버리고 生고무의 分子運動이 매우 壓縮되어 黃이 表面으로 移行하는데 妨害가 되지만 小量일 때는 고무分子 500 萬에 대하여 1의 比率로 分散되어 고무分子의 壓縮運動이 매우 甚하게 일어나 黃이 表面으로 移行하게 된다는 것이다. 以上の 말을 綜合하여 보면 고무分子속에 黃이 溶解된다는 말은 黃의 濃도가 커지면 고무分子가 黃속에 溶解된다는 말로 表現할 수가 있다고 하겠다.

26. Ozone 防止劑와 paraffin 의 併用效果

Ozone 防止劑로서 isopropyl phenyl paraphenylene diamine 과 paraffin wax 를 併用하였을 때 네마자試驗機에 依하여 靜的試驗, 動的試驗 및 連續動的試驗을 行하였을 때 그 效果에 대한 試驗結果를 보면 wax 를 配合하였을 때는 振幅이 크면 클 수록 龜裂이 쉽게 생기어 crack 部分이 ozone 의 影響을 받기가 쉽다. 그러나 靜的인 試驗과 paraffin 의 膜에 龜裂이 생기지 않을 정도의 動的試驗에서는 단연히 wax 의 添加效果를 볼 수 있었다. 이것은 wax 가 ozone 으로부터 保護壁의 役割을 充分히 할 수 있다는 結果이며 1個所 龜裂이 始作되던 應力이 集中되어 crack 이 커지므로 微細한 龜裂을 賦與하는 劣化防止劑나 耐屈曲龜裂防止劑를 使用할 必要가 있다.

27. 素練과 黃의 溶解度

素練으로 고무自體가 柔軟하게 되고 液體化되어 舉動이 容易하여지므로 고무에 對한 黃의 溶解度가 增加하게 된다. 同時에 黃의 移動이 甚하게 되어 bloom 이 容易하여지며 이와 같은 現象은 接着劑로 使用되는 고무풀에서 bloom 이 잘 일어나는 것으로도 理解가 될 것이다. 이 때에는 점점 커진 黃의 針狀結晶粒子가 直接 고무表面으로 噴出된다. 그러므로 素練을 너무 많이 行하는 것은 bloom 을 促進시키게 되므로 바람직한 일은 못된다. 黃의 bloom 은 고무에 대한 溶解度 外에 고

무 自體가 가지고 있는 粘度變化에 影響을 받는다. mooney 指數가 낮아지면 그러한 고무는 結晶性物質을 拆出하기가 매우 쉽다고 하는 것은 當然시된 事實이다. 아래 그림은 고무중의 黃의 溶解度를 나타낸 것이며 飽和限界點으로서 黃의 溶解安定度를 알 수가 있다.

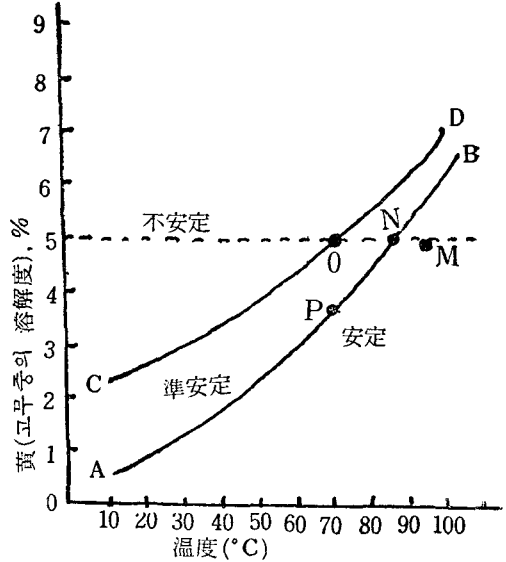


그림 2. 고무중의 黃의 溶解度 및 飽和特性 曲線

28. 고무表面의 paraffin 및 bloom 膜의 두께測定

고무를 表面에 대하여 直角으로 얇게 切斷하고 그 切斷面에 celluloid 를 amyralcohol 에 溶解시킨 液을 塗布하여 膨潤시키고 amyralcohol 이 蒸發한 후 附着한 celluloid 의 薄膜을 벗기어 이것을 位相差顯微鏡으로 보면 된다. 그러면 고무의 表面에 拆出해 있는 paraffin 의 두께를 確實히 測定할 수 있으며 經驗한 바에 의하면

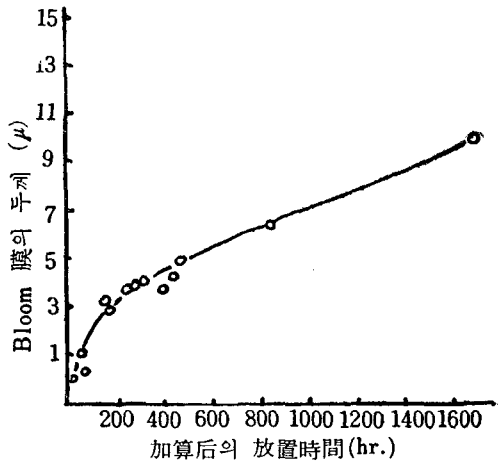


그림 3. paraffin 의 曲形的 bloom 曲線